

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets

(11)



EP 0 708 137 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.04.1996 Patentblatt 1996/17

(51) Int. Cl.⁶: C08K 3/36, C08K 3/04,
C08K 5/01, C08L 9/06

(21) Anmeldenummer: 95116026.6

(22) Anmeldetag: 11.10.1995

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IE IT NL PT SE

(30) Priorität: 21.10.1994 DE 4437645

(71) Anmelder: Uniroyal Englebert Reifen GmbH
D-52068 Aachen (DE)

(72) Erfinder:
• Russell, Richard, Dr.
B-4731 Eynatten (BE)
• Söhnen, Dietmar, Dr.
D-52074 Aachen (DE)

(74) Vertreter: Schneider, Egon
Continental AG
Postfach 169
D-30001 Hannover (DE)

(54) Vulkanisierbare Kautschukmischung und Reifen auf Basis derselben

(57) Die Erfindung betrifft mit Schwefel vulkanisierbare, keine aromatischen Prozessöle enthaltende Kautschukmischung umfassend

- wenigstens ein Elastomer-Copolymers eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung,
- einen Füllstoff umfassend feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß,
- wenigstens einen Weichmacher,
- flüssiges Polymer und/oder Asphaltene
- gegebenenfalls wenigstens ein Dien-Elastomer als weiteres Polymer sowie
- gegebenenfalls übliche Zusätze

dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung als Füllstoff eine feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß im Volumenverhältnis 1:1 bis 20:1 enthält.
Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung dieser Kautschukmischung sowie geformte Körper, die durch Vulkanisation daraus erhältlich sind.

EP 0 708 137 A1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine mit Schwefel vulkanisierbare Kautschukmischung, ein Verfahren zu ihrer Herstellung sowie Reifen auf Basis dieser Kautschukmischung.

Es ist bekannt, die elastomeren Komponenten in einer Kautschukmischung umfassend Naturkautschuk, synthetisches Polyisopren (Synthesekautschuk), lösungs- oder emulsionspolymerisiertem Styrol-Butadien, Polybutadien-Kautschuk oder deren Gemische mit Weichmachern zu strecken.

Zu diesem Zweck wurden vorzugsweise im Handel erhältliche Produkte in Form eines aromatischen Petroleumraf-finats (aromatiches Prozessöl) eingesetzt (DE-A-10 79 316). Derartige aromatische Öle verbessern die Elastizität der Kautschukmischung und damit die Verarbeitbarkeit der hochviskosen Mischungszusätze. Sie reduzieren ferner die Härte, das Modul und die Elastizität der Vulkanisationsprodukte. Diese Produkte hatten jedoch die nachteilige Eigenschaft, daß sie, wann immer sie mit Oberflächen anderer Objekte über einen längeren Zeitraum hinweg in Kontakt kamen, in einem mehr oder weniger großen Umfang braune bis schwarze Flecken hinterließen, die kaum zu entfernen waren.

Die GB-A-2 239 870 schlägt hierzu vor, in Kautschukzusammensetzungen Weichmacher einzusetzen, die ausgewählt sind aus Estern (z.B. Diocetylphthalat), Naphthenöl, Paraffinöl oder deren Gemischen sowie ferner ein flüssiges Polymer (z.B. flüssiges Polyisopren) und/oder Asphaltene einzusetzen.

Derartige Kautschukmischungen weisen jedoch immer noch den Nachteil auf, daß durch den darin enthaltenen Ruß schwarze Markierungen durch Abrieb auf Oberflächen von Gegenständen, z.B. Böden auftreten.

Daher war es eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung eine vulkanisierbare Kautschukmischung zur Verfügung zu stellen, deren Vulkanisat den Nachteil des Auftretens der schwarzen Markierungen durch Abrieb und der dunklen Verfärbung von Oberflächen durch längeren Kontakt des Vulkanisats mit diesen Oberflächen nicht aufweist. Dabei sollten die ansonsten mit den bekannten Zusammensetzungen verbundenen guten physikalischen Eigenschaften, beispielsweise eines Reifens, nicht nachteilig beeinflußt werden.

Diese Aufgabe wurde überraschenderweise gelöst durch eine mit Schwefel vulkanisierbare, keine aromatische Prozessöle enthaltende Kautschukmischung umfassend

- wenigstens ein Elastomer-Copolymers eines konjugierten Dien und einer aromatischen Vinylverbindung,
- einen Füllstoff umfassend feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß,
- wenigstens einen Weichmacher,
- flüssiges Polymer und/oder Asphaltene,
- gegebenenfalls wenigstens ein Dien-Elastomer als weiteres Polymer sowie
- gegebenenfalls übliche Zusätze

dadurch gekennzeichnet, daß die Kautschukmischung als Füllstoff eine feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß im Volumenverhältnis 1:1 bis 20:1 enthält.

Unter aromatischen Prozessölen versteht man Mineralölweichmacher, die über 25 Gew.-% vorzugsweise über 35 Gew.-% aromatische Bestandteile, weniger als 45 Gew.-% naphthenische und weniger als 45 Gew.-% paraffinische Bestandteile enthalten. Ferner kann eine Klassifizierung in Öltyp 101 und 102 nach ASTM D 2226 erfolgen. Für weitere Einzelheiten wird auf "Kautschuk + Gummi", 41. Jahrgang, Heft 3/88, Seiten 248-253, Dr. Alfred Hüttig Verlag, Heidelberg verwiesen.

Die aus dieser vulkanisierbaren Kautschukmischung durch Vulkanisation erhältlichen Vulkanisationsprodukte weisen gegenüber den bekannten, vulkanisierbaren Kautschukmischungen erhaltenen Vulkanisationsprodukten keinerlei Nachteile in ihren physikalischen Eigenschaften auf, zum Teil sind sie in Abhängigkeit von der Morphologie der verwendeten Kieselsäuren sogar noch deutlich verbessert.

Die erfindungsgemäße Kautschukmischung enthält den Füllstoff in einer Menge von 20-150 Gew.-Teilen, vorzugsweise 40-120 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Elastomere (Polymere).

Besonders bevorzugt ist ein Volumenverhältnis von feinverteilter, gefällter Kieselsäure von 1.5:1 bis 20:1, besonders 2:1 bis 20:1.

Gemäß der Erfindung kann grundsätzlich jede feinverteilte, gefällte Kieselsäure eingesetzt werden, wie sie üblicherweise bei der Herstellung von Kautschukmischungen eingesetzt wird und die bei dem auf diesem Gebiet tätigen Fachmann als bekannt vorausgesetzt werden kann. In diesem Zusammenhang sei insbesondere auf die in der EP-A-0 501 227, EP-A-0 157 703 und der DE-A-2 410 014 beschriebenen Kieselsäuren verwiesen.

Allgemein können demnach gefällte und feinverteilte Kieselsäuren als Füllstoff in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung eingesetzt werden, die eine BET-Fläche von 40-350 m²/g, insbesondere von 100-250 m²/g, eine CTAB-Fläche von 50-350 m²/g, vorzugsweise von 100-250 m²/g und einem mittleren Teilchendurchmesser von 10-150 µm, vorzugsweise 10-100 µm und eine DBP-Absorption 50-350 ml/100 g, vorzugsweise 150-250 ml/100 g besitzen.

Besonders bevorzugt ist jedoch eine Kieselsäure mit besonderer Morphologie, die erhältlich ist durch Umsetzung von Alkalisilikat mit Mineralsäuren bei Temperaturen von 60°C bis 95°C unter Aufrechterhaltung eines pH-Wertes von

7,5 bis 10,5 unter kontinuierlicher Rührung, die je nach Bedarf intensiviert werden kann, und unter Einstellung eines Feststoffgehaltes in der Fällungssuspension von 90 bis 120 g/l, einer anschließenden Rücksäuerung auf pH-Werte ≤ 5, Filtration, Trocknung und bei Bedarf einer Vermahlung und/oder Granulation.

Diese Kieselsäuren sind dadurch gekennzeichnet, daß sie N₂-Oberflächen (Areameter, Fa. Ströhlein, gemäß ISO 5794/Annex D) von 35 m²/g bis 350 m²/g, insbesondere 100 bis 200 m²/g, bei einem BET/CTAB-Verhältnis von 0,8 bis 1,2 (pH 9, gemäß Jay, Janzen und Kraus in "Rubber Chemistry and Technology" 44 (1971) 1287), besitzen und gleichzeitig, wie unten in der Tabelle I angegeben, je nach Oberflächenbereich ein Porenvolumen, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie (DIN 66 133), Silanolgruppendiffichten, gemessen in Form der Sears-Zahlen (G.W. Sears, Analyt. Chemistry 12, 1981-83 (1956)) sowie eine mittlere Aggregatgröße, gemessen mittels Photonenkorrelationsspektroskopie, besitzen:

Tabelle I

N ₂ -Oberfläche [m ² /g]	Hg-Porosimetrie [ml/g]	Sears-Zahl V ₂ [ml]	Mittlere Aggregatgröße [nm]
< 100	2,5 - 3,4	6 - 12	900 - 1500
100 - 150	2,4 - 3,2	8 - 15	400 - 850
150 - 200	1,8 - 2,6	10 - 16	300 - 550
> 200	1,6 - 2,3	12 - 20	250 - 520

Die Kieselsäuren sind ferner gekennzeichnet durch gute Vermahlbarkeit, wiedergegeben durch die mittlere Teilchengröße nach Malvern-Laserbeugung [D (4,3)] von ≤ 11 µm, insbesondere ≤ 10 µm, gemessen nach Vermahlung auf einer Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) bei einer Durchsatzleistung von 6 kg/h.

Diese Vermahlbarkeit kann charakterisiert werden u.a. durch die Energie, die benötigt wird, um eine bestimmte Teilchenfeinheit zu erzielen oder umgekehrt durch die Teilchenfeinheit, die sich einstellt, wenn ein Mahlaggregat bei gleicher Leistung und gleichem Produktdurchsatz betrieben wird. Letztere ist der Einfachheit wegen die Methode der Wahl. Als Mühlentyp wird eine Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) eingesetzt und bei einem konstanten Produktdurchsatz von 6 kg/h betrieben.

Zur Charakterisierung der Teilchenfeinheit wird der mittlere, volumengewichtete Teilchendurchmesser MTG [D(4,3)] aus der Messung mittels Laserbeugung gewählt (Fa. Malvern Instruments, Modell 2600c). Für weitere Einzelheiten zu dieser Kieselsäure mit der besonderen Morphologie wird auf die DE-A-4 334 201 verwiesen.

Im Gegensatz zu Ruß ist die Oberfläche von feinverteilter, gefällter Kieselsäure gegenüber Kautschuk inaktiv. Aus diesem Grund ist es notwendig ab einem Anteil von mehr als 20 Gew.-Teilen Kieselsäure, die Kieselsäure mit einem Silankupplungsmittel zu behandeln, um die Bindung zwischen der Kieselsäure-Oberfläche mit dem Kautschuk sicherzustellen. Diese Behandlung der Kieselsäure mit dem Silankupplungsmittel kann während des Mischens des Kautschuks oder Kautschuk-Gemisches mit der Kieselsäure erfolgen oder vor dem Mischen mit dem Kautschuk im Sinne einer Vorbehandlung.

Die Oberflächen der vorgenannten Kieselsäuren, einschließlich der Kieselsäuren mit der besonderen Morphologie, können zusätzlich mit Silankupplungsmitteln (Organosilanen) der nachfolgenden Formeln I bis III



oder



modifiziert werden, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder -S_x (wenn q = 2).

R und R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

EP 0 708 137 A1

R: eine C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxygruppe,

n: 0, 1 oder 2,

5 Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoff atomen,

m: 0 oder 1,

10 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

x: eine Zahl von 2 bis 8,

15 Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,

Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlen-
20 stoffatomen, bevorzugt 2 bis 8 Kohlenstoffatomen.

Im Zusammenhang mit den Organosilanen, deren Herstellung und deren Kombination mit Kieselsäuren wird ferner auf die nachfolgende Literatur verwiesen:

S. Wolff "Reinforcing and Vulcanization Effects of Silane Si 69 in Silica-Filled Compounds", Kautschuk + Gummi, Kunststoffe 4, 280-284 (1981);

25 S. Wolff "Silanes in Tire Compounding After Ten Years - Review", Vortrag gehalten anlässlich des Third Annual Meeting and Conference on Tire Science and Technology, The Tire Society, 28.-29. März 1984, Akron, Ohio, USA;

S. Wolff "Optimization of Silane-Silica OTR Compounds. Part 1: Variations of Mixing Temperature and Time During the Modification of Silica with Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfide", Rubber Chem. Technol. 55, 967-989 (1982);

30 S. Wolff, R. Panenka "Present Possibilities to Reduce Heat Generation of Tire Compounds", Vortrag gehalten anlässlich der International Rubber Conference IRC'85 in Kyoto, Japan; S. Wolff, R. Panenka, E.H. Tan "Reduction of Heat Generation in Truck Tire Tread and Subtread Compounds", Vortrag gehalten anlässlich der International Conference on Rubbers and Rubber-like Materials, Jamshedpur, Indien, 6.-8. November 1986;

35 S. Wolff "The Influence of Fillers on Rolling Resistance", Vortrag gehalten anlässlich einer Tagung der Rubber Division, American Chemical Society, New York/NJ, USA, 8.11. April 1986.

Die erfindungsgemäß für die Vorbehandlung der Kieselsäuren eingesetzten Silankupplungsmittel sind dem Fachmann aus dem weiteren Stand der Technik, insbesondere aus der EP-A-0 447 066, der DE-A-2 062 883 oder der DE-A-2 457 446 bekannt. Bevorzugt im Rahmen der vorliegenden Erfindung als Silankupplungsmittel sind insbesondere solche Silane, die wenigstens eine Alkoxygruppe im Molekül besitzen. Diese Silane sind ausgewählt aus Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, 2-Mercaptoethyltriethoxsilan, 3-Mercaptopropyltriethoxsilan, 2-Mercaptoethyltrimethoxsilan, 2-Mercaptoethyltriethoxsilan, 3-Nitropropyltrimethoxsilan, 3-Nitropropyltriethoxsilan, 3-Chloropropyltrimethoxsilan, 3-Chloropropyltriethoxsilan, 2-Chloroethyltrimethoxsilan, 2-Chloroethyltriethoxsilan, 3-Trimethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 2-Triethoxysilyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Trimethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylbenzothia-

40 zoltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid, 3-Trimethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid. Darunter sind Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid und 3-Trimethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid bevorzugt. Des weiteren können Bis(3-diethoxymethylsilylpropyl)tetrasulfid, 3-Mercaptopropyldimethoxymethylsilan, 3-Nitropropyldimethoxymethylsilan, 3-Chloropropyldimethoxymethylsilan, Dimethoxymethylsilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, Dimethoxymethylsilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Thiocyanatopropyltriethoxsilan, 3-Thiocyanatopropyltrimethoxysilan, Trimethoxyvinylsilan, Triethoxysilylpropylsilan als Silankupplungsmittel eingesetzt werden.

Das Silankupplungsmittel wird in einer Menge von 0,2-30 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 0,5-15 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Kieselsäure eingesetzt. Die Reaktion zwischen der Kieselsäure und dem Silankupplungsmittel kann während der Herstellung der Mischung (in situ) oder, alternativ hierzu, außerhalb durchgeführt werden. Letzteres führt zu einer vorbehandelten (vormodifizierten) Kieselsäure, die als solche der Mischung zugesetzt werden kann.

Gemäß der Erfindung kann grundsätzlich jeder als Füllstoff geeignete Ruß eingesetzt werden. Bevorzugt ist jedoch ein Ruß, der eine Dibutylphthalat-Absorption (DBPA-Zahl) von 30 bis 180 cm³/100 g (ASTM D 2414), eine Iodzahl von 10 bis 250 g/kg (ASTM D 1510) sowie eine CTAB-Zahl von 5 bis 150 m²/g (ASTM D 3765) besitzt.

Besonders bevorzugt ist jedoch ein Ruß besonderer Morphologie. Dieser Ruß besitzt einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 18 nm (ASTM D 3849-89) und eine EM-Oberfläche (Electron Microscope Image Analysis, ASTM D 3849-89) von wenigstens 135 m²/g. Solche Rüße besonderer Morphologie sind im Stand der Technik bekannt und als Handelsprodukt unter der Bezeichnung N 121 (mittlerer Teilchendurchmesser 18,8 nm, EM-Oberfläche 131 m²/g), N 110 (mittlerer Teilchendurchmesser 17,8 nm, EM-Oberfläche 137 m²/g), HV-3396 (mittlerer Teilchendurchmesser 15,4 nm, EM-Oberfläche 165 m²/g) erhältlich. Derartige Rüße besitzen ferner eine Stickstoffoberfläche (N₂SA) von über 120 m²/g, vorzugsweise über 125 nm und besonders bevorzugt von über m²/g.

Für nähere Einzelheiten wird verwiesen auf C.R. Herd et al, in "Morphology of Carbon Black Aggregates: Fractal versus Euclidean Geometry", Paper Nr. 38, vorgetragen auf dem Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society, Toronto, Ontario, Canada, 21.-24. Mai 1991.

Das erfindungsgemäß eingesetzte konjugierte Dien ist ausgewählt aus 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Chloropren, 1,3-Pentadien, Hexadien oder Gemischen davon.

Die erfindungsgemäß eingesetzte aromatische Vinylverbindung ist ausgewählt aus Styrol, α-Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Butylstyrol, Vinylnaphthalin oder Gemischen davon.

Das molare Verhältnis von konjugiertem Dien zur aromatischen Vinylverbindung beträgt 98:2 bis 40:60, vorzugsweise 95:5 bis 55:45.

Besonders bevorzugt ist es, Copolymeren für die Kautschukmischung einzusetzen, die durch Lösungspolymerisation oder Emulsionspolymerisation des konjugierten Diens mit der aromatischen Vinylverbindung in einem geeigneten Lösungsmittel erhalten werden. Geeignete Lösungsmittel für die Lösungspolymerisation sind insbesondere Pentan, Hexan, Cyclohexan, Heptan oder deren Gemische sowie Benzol, Xylool, Toluol oder deren Gemische sowie Tetrahydrofuran, Diethylether oder deren Gemische oder Gemische der genannten Kohlenwasserstoffe mit den genannten aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Gemäß der vorliegenden Erfindung kann die Kautschukmischung ein Copolymer von einem Dien und einer aromatischen Vinylverbindung, aber auch ein Gemisch von wenigstens zwei unterschiedlichen Copolymeren eines Dien und einer aromatischen Vinylverbindung enthalten. Das Dien und die aromatische Vinylverbindung der verschiedenen Copolymeren sind jeweils unabhängig voneinander aus den oben angeführten Verbindungen für das konjugierte Dien und die aromatische Vinylverbindung ausgewählt.

Besonders bevorzugt ist eine Kautschukmischung umfassend zwei unterschiedliche der oben genannten, insbesondere durch Lösungspolymerisation hergestellten Copolymeren, die aus Styrol und Butadien erhältlich sind und einen unterschiedlichen Styrol- und/oder Vinylanteil aufweisen, der Styrolanteil zwischen 8 und 40%, vorzugsweise zwischen 20 und 40%, der Vinylanteil zwischen 10 und 50%, vorzugsweise zwischen 20 und 50% beträgt. Dabei gilt, daß der Anteil Styrol + Vinyl +cis-/trans-Isomer in der Polymermolekülkette 100% ist. Die beiden unterschiedlichen Copolymeren werden im Verhältnis 2:1 bis 1:2, vorzugsweise im Verhältnis 1:1 zueinander eingesetzt.

Die erfindungsgemäß Kautschukmischung kann ferner bis zu 70 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtelastomermenge, mindestens eines Dien-Elastomers enthalten, das ausgewählt ist aus Naturkautschuk (NK), Polyisopren und Polybutadien oder Copolymeren aus Isopren und Butadien.

Diese Dien-Elastomere können aus den zugrundeliegenden Monomeren nach dem Fachmann bekannten Verfahren in Gegenwart von Übergangsmetallkatalysatoren und insbesondere solchen, die Kobalt, Titan, Nickel oder Neodym enthalten, hergestellt werden. Besonders überraschend wurde gefunden, daß die bedingt durch den Einsatz des Rübes mit besonderer Morphologie schon erheblich verbesserten Eigenschaften der aus der erfindungsgemäß Kautschukmischung hergestellten Reifenlaufstreifen, durch die Verwendung von Dien-Elastomeren, die in Gegenwart von Neodym enthaltenden Katalysatoren hergestellt wurden, weiter verbessert werden können.

Besonders bevorzugt sind Polybutadien-Elastomere, die mit den oben genannten Katalysatoren hergestellt werden und die eine Mooney-Viskosität (ASTM D 1646 - ISO 289, 100 °C) von 30 bis 70 Einheiten, vorzugsweise von 40 bis 65 Einheiten aufweisen.

Hinsichtlich der Herstellung der Butadien-Elastomere in Gegenwart von Neodym enthaltenden Katalysatoren (Nd-BR) wird auf E. Lauretti et al, in "Tire Technology International", 1993, Seite 72 ff. verwiesen.

Darüberhinaus kann die Zusammensetzung bis zu 70 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Gesamtelastomermenge, eines Copolymers aus einem Dien und einer aromatischen Vinylverbindung enthalten, welches durch Emulsionspolymerisation hergestellt ist. Hinsichtlich der in Frage kommenden Diene und aromatischen Vinylverbindungen wird auf die obigen Ausführungen verwiesen. Verfahren zur Durchführung derartiger Emulsionspolymerisationen sind dem Fachmann aus der einschlägigen Literatur bekannt.

Insbesondere für erhöhte Haftungseigenschaften des Laufstreifens bei Nässe enthält die Kautschukmischung 2-20 Gew.-%, bezogen auf die Kautschukmischung, Styrol.

Die Kautschukmischung enthält ferner wenigstens einen Weichmacher, der ausgewählt ist aus Estern, Naphthenöl (naphthenisches Prozessöl), Paraffinöl (paraffinisches Prozessöl) oder deren Gemischen. Die Menge des Weichmachers kann zwischen 5 und 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer, betragen.

Unter paraffinischen Prozessölen versteht man Mineralölweichmacher mit einem Anteil an paraffinischen Bestandteilen von wenigstens 60 Gew.-% und einem Anteil von aromatischen Bestandteilen von weniger als 10 Gew.-%.

EP 0 708 137 A1

Unter naphthenischen Prozessölen versteht man Mineralölweichmacher mit einem Anteil an naphthenischen Bestandteilen von bis zu 45 Gew.-%, einem Anteil von paraffinischen Bestandteilen von bis zu 55 Gew.-% und einen Anteil von aromatischen Bestandteilen von höchstens 30 Gew.-%.

Paraffinische Prozessöle können auch als Öltyp 104 B nach ASTM D 2226, naphthenische Prozessöle als Öltyp 104 A oder Öltyp 103 nach ASTM D 2226 charakterisiert werden. Für weitere Einzelheiten siehe "Kautschuk + Gummi", o.a.O.

Als Ester wird Dioctylphthalat (DOP), Dibutylphthalat (DBP) oder Dioctyladipat (DOA) bevorzugt. Der Anteil der Weichmacher in der Kautschukmischung beträgt 5 bis 60 Gew.-Teile, vorzugsweise 5 bis 10 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer.

Die erfundungsgemäße Kautschukmischung ist ferner dadurch gekennzeichnet, daß die Asphaltene und/oder die flüssigen Polymere in einem Anteil von insgesamt 1 bis 25 Gew.-Teilen, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer, enthalten sind. Die Asphaltene sind Bestandteile rohen Erdöls, die beim Lösen mit dem 30-fachen Volumen Heptan bei 18-28 °C ausfallen und in Benzol oder Kohlenstoffdisulfid löslich sind. Asphaltene sind im Handel erhältlich, z.B. von BP, Deutschland. Als flüssiges Polymer ist flüssiges Polyisopren bevorzugt. Das flüssige Polyisopren ist gekennzeichnet durch ein Molekulargewicht von 10 000 bis 60 000, vorzugsweise von 25 000 bis 50 000.

Die Kautschukmischung kann ferner die üblichen Zusätze in der üblichen Dosierung enthalten, wie insbesondere Alterungsschutzmittel, Schwefel, Vulkanisationsbeschleuniger (z.B. Sulfenamide, Thiazole, Guanidine) sowie weitere, jedoch andere Füllstoffe als die oben genannten, Aktivatoren (z.B. Stearinsäure, Zinkoxid), Wachse.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung der oben beschriebenen, mit Schwefel vulkanisierbaren keine aromatischen Prozessöle enthaltenden Kautschukmischung durch

1) Mischen von wenigstens einem Copolymeren eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung, feinverteilter, gefällter Kieselsäure und Ruß als Füllstoff, wenigstens einem Weichmacher, einem flüssigen Polymer und/oder Asphaltene, gegebenenfalls wenigstens einem Dien-Elastomer als weiterem Polymer sowie der üblicherweise verwendeten Zusätze mit Ausnahme des Vulkanisationssystems unter gleichzeitigem Erwärmen der Zusammensetzung auf eine Temperatur bis zu 180°C,

2) Zumischen des Vulkanisationssystems bei einer Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur.

Hinsichtlich der Bedeutung des konjugierten Diens, der aromatischen Vinylverbindung, des Füllstoffs, des flüssigen Polymers, der Asphaltene, der Weichmacher, der üblichen Zusätze, des Vulkanisationssystems und des Silankuppungsmittels wird auf die obigen Ausführungen verwiesen.

Die Durchführung der Mischvorgänge und der Vulkanisation kann in den dem Fachmann bekannten Apparaturen (z.B. in Knetern) erfolgen. In der ersten Stufe des Mischens sollte eine Temperatur von wenigstens 130°C und vorzugsweise eine Temperatur zwischen 145 und 170°C eingestellt werden.

Das Verfahren kann während des Mischens ferner auch so geführt werden, daß das Gemisch zunächst auf die vorgegebene Temperatur erwärmt und dann wieder auf eine Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur abgekühlt wird. Dieser Zyklus ist wenigstens einmal zu durchlaufen und kann gegebenenfalls mehrfach wiederholt werden.

Die erfundungsgemäße Kautschukmischung kann nach dem Vulkanisieren in Gegenwart eines geeigneten Vulkanisationssystems unter üblichen, dem Fachmann bekannten Bedingungen als Reifenbauteile verwendet werden. Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch geformte Körper, welche die erfundungsgemäße ausgehärtete Kautschukmischung umfassen, insbesondere Reifenlaufstreifen von pneumatischen Reifen. Die ausgehärteten Kautschukmischungen können ferner in Fördergurten, Dichtungen, Keilriemen, Schläuchen und Schuhsohlen Verwendung finden.

Die vorliegende Erfindung betrifft ferner Reifen, die Reifenlaufstreifen umfassen, die aus der vulkanisierten erfundungsgemäßen Kautschukmischung bestehen.

Die vorliegende Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele erläutert, ohne jedoch darauf beschränkt zu sein.

Beispiele:

Die gemäß der Erfindung einsetzbaren Kieselsäuren mit besonderer Morphologie können gemäß den nachfolgenden Beispielen 1 bis 3 hergestellt werden:

Beispiel 1: Herstellung einer Kieselsäure im N₂-Oberflächenbereich von ≤ 100 m²/g

In einem Bottich werden unter Röhren 43,5 m³ heißes Wasser und so viel handelsübliches Natronwasserglas (Gewichtsmodul 3,42, Dichte 1.348) vorgelegt, bis pH 8,5 erreicht ist. Unter Aufrechterhaltung einer Fälltemperatur von 88°C und pH 8,5 werden nun 16,8 m³ des gleichen Wasserglasses und Schwefelsäure (96%ig) in 150 Minuten gleichzeitig an gegenüberliegenden Stellen zugegeben. Es stellt sich ein Feststoffgehalt von 100 g/l ein. Danach wird weiter Schwefelsäure zugegeben, bis ein Feststoffgehalt von 100 g/l erreicht ist. Danach wird weiter Schwefelsäure zugegeben, bis ein Feststoffgehalt von 100 g/l erreicht ist.

felsäure bis zum Erreichen von pH < 5 zugegeben. Der Feststoff wird auf Filterpressen abgetrennt, gewaschen und der Pressenteig einer Sprühtrocknung oder Drehrohrofentrocknung unterzogen und vermahlen oder auch nicht vermahlen.

Das erhaltene Produkt hat eine N₂-Oberfläche von 80 m²/g, eine Aggregatgröße von 1320 nm und eine Vermahlbarkeit von 10 µm. Die Sears-Zahl (V₂) beträgt 9,0 und die Hg-Porosimetrie 2,7 ml/g.

5

Beispiel 2: Herstellung einer Kieselsäure im N₂-Oberflächenniveau von 100-150 m²/g

Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren, mit der Ausnahme, daß in der Fällvorlage und während der Fällung ein pH-Wert von 9,0 konstant gehalten wird. Nach 135 Minuten stellt sich ein Feststoffgehalt in der Fällungssuspension von 93 g/l ein.

Die Kieselsäure hat eine N₂-Oberfläche von 120 m²/g, eine Vermahlbarkeit von 8,8 µm, eine Sears-Zahl von 9,1 bei einer Aggregatgröße von 490 nm und einem Hg-Porenvolumen von 2,85 ml/g.

10

Beispiel 3: Herstellung einer Kieselsäure im N₂-Oberflächenniveau von 150-200 m²/g

15

Es wird gemäß Beispiel 1 verfahren mit der Ausnahme, daß in der Fällvorlage und während der Fällung ein pH-Wert von 9,5 konstant gehalten wird. Nach 135 Minuten stellt sich ein Feststoffgehalt in der Fällungssuspension von 93 g/l ein.

Die Kieselsäure hat eine N₂-Oberfläche von 184 m²/g, eine Vermahlbarkeit von 8,7 µm, eine Sears-Zahl von 15,7 bei einer Aggregatgröße von 381 nm und einem Hg-Porenvolumen von 2,26 ml/g.

Mischungsbeispiele:

25

Die Kautschukmischung A setzt sich zusammen aus

90 Gew.-Teile	Emulsions-Styrol-Butadien-Elastomer (SBR 1500; 23,5 Gew.-% Styrol-Anteil)
10 Gew.-Teile	flüssiges Polyisopren (LIR-30, Molekulargewicht 29000, Iodzahl 368 g/100 g, Glasübergangstemperatur -63 °C, Dichte 0,91 g/cm ³ , Handelsprodukt der Firma Kuraray Co. Ltd., Japan)
70 Gew.-Teile	gefällte, feinverteilte Kieselsäure (Ultrasil VN3, Handelsprodukt der Firma DEGUSSA AG, Deutschland)
20 Gew.-Teile	Diocetylphthalat (DOP)
2.5 Gew.-Teile	Zinkoxid
1.0 Gew.-Teil	Stearinsäure
1.5 Gew.-Teile	Antioxidant (N-Isopropyl-N'-phenyl-p-phenylenediamin)
1.0 Gew.-Teil	Paraffinwachs (Sunproof®, Handelsprodukt der Firma Uniroyal)
5.0 Gew.-Teile	Harz (Kollophonium)
1.5 Gew.-Teile	DPG (N,N'-Diphenylguanidin)
6.0 Gew.-Teile	Silankupplungsmittel (Si 69, Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Handelsprodukt der Firma Degussa)
0.6 Gew.-Teile	CBS (N-Cyclohexyl-2-benzothiazolsulfenamid)
1.8 Gew.-Teile	Schwefel
6.0 Gew.-Teile	N-121 (mittlerer Teilchendurchmesser 18,8 nm EM-Oberfläche 131 m ² /g, Handelsprodukt der Firmen Columbian Carbon oder Deutsche Gas-Ruß Werke, Deutschland)

EP 0 708 137 A1

Die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats nach dem Erhitzen für 10 Minuten auf 170 °C sind wie folgt:

5	Härte (RT):	64 Shore A
	Spannungswert (300% Dehnung):	11 MPa
	Bruchspannung:	400%
10	Zugfestigkeit:	14 MPa
	Rückprallelastizität:	29%
	Abrieb:	96 mm ² (RT, DIN 53516)
	Markierung:	nein (keine Markierung/Spur auf Untergrund)
15	Verfärbung:	nein (keine Fleckenbildung bei Kontakt mit Oberfläche bei RT)

Die Kautschukmischung B setzt sich zusammen aus:

20 90 Gew.-Teile Emulsions-Styrol-Butadien-Elastomer (SBR 1500)
10 Gew.-Teile flüssiges Polyisopren (LIR-30)
70 Gew.-Teile gefällte, feinverteilte Kieselsäure (Ultrasil VN3)
25 20 Gew.-Teile Diocetylphthalat (DOP)
5 Gew.-Teile Asphaltene (Asphalten, Handelsprodukt der Firma BP, Deutschland)
30 2.5 Gew.-Teile Zinkoxid
1.0 Gew.-Teil Stearinsäure
35 1.5 Gew.-Teile Antioxidant (vgl. A)
1.0 Gew.-Teil Paraffinwachs (Sunproof®)
1.5 Gew.-Teile DPG
40 1.3 Gew.-Teile CBS
1.9 Gew.-Teile Schwefel
45 6.0 Gew.-Teile Silankupplungsmittel (Si 69)
6.0 Gew.-Teile N-121

50

55

Die physikalischen Eigenschaften des Vulkanisats nach dem Erhitzen für 10 Minuten auf 170 °C sind wie folgt:

Härte (RT):	64 Shore A
Spannungswert (300% Dehnung):	11.5 MPa
Bruchspannung:	400%
Zugfestigkeit:	14 MPa
Rückprallelastizität:	29%
Abnutzung:	110 mm ² (RT, DIN 53516)
Markierung:	nein
Verfärbung:	nein

Patentansprüche

1. Mit Schwefel vulkanisierbare, keine aromatischen Prozessöle enthaltende Kautschukmischung umfassend
 - wenigstens ein Elastomer-Copolymers eines konjugierten Diens und einer aromatischen Vinylverbindung,
 - einen Füllstoff umfassend feinverteilte, gefällte Kieselsäure und Ruß,
 - wenigstens einen Weichmacher,
 - flüssiges Polymer und/oder Asphaltene
 - gegebenenfalls wenigstens ein Dien-Elastomer als weiteres Polymer sowie
 - gegebenenfalls übliche Zusätze
2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie das Füllmaterial in einer Menge von 20-150 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Gesamtmenge Elastomer, enthält.
3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die feinverteilte, gefällte Kieselsäure eine BET-Fläche von 40 bis 350 m²/g, eine CTAB-Fläche von 50 bis 350 m²/g, einen mittleren Teilchendurchmesser von 10 bis 150 µm sowie eine DBP-Zahl von 50-350 ml/100 g besitzt.
4. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Kieselsäure einer besonderen Morphologie enthält, die eine N₂-Oberfläche 35 m²/g bis 350 m²/g, bei einem BET/CTAB-Verhältnis von 0,8 bis 1,2 besitzen und gleichzeitig wie unten angegeben, je nach Oberflächenbereich ein Porenvolumen, gemessen mittels Quecksilberporosimetrie (DIN 66 133), Silanolgruppendifichten, gemessen in Form der Sears-Zahlen sowie eine mittlere Aggregatgröße, gemessen mittels Photonенkorrelationsspektroskopie, besitzen:

N ₂ -Oberfläche [m ² /g]	Hg-Porosimetrie [ml/g]	Sears-Zahl V ₂ [ml]	Mittlere Aggregatgröße [nm]
< 100	2,5 - 3,4	6 - 12	900 - 1500
100 - 150	2,4 - 3,2	8 - 15	400 - 850
150 - 200	1,8 - 2,6	10 - 16	300 - 550
> 200	1,6 - 2,3	12 - 20	250 - 520

5. Kautschukmischung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Kieselsäure eine gute Vermahlbarkeit, wiedergegeben durch die mittlere Teilchengröße nach Malvern-Laserbeugung [D (4,3)] von ≤ 11 µm, insbesondere

EP 0 708 137 A1

≤ 10 µm, gemessen nach Vermahlung auf einer Alpine-Kolloplex-Prallstiftmühle (Z 160) bei einer Durchsatzleistung von 6 kg/h aufweist.

5 6. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Oberflächen der Kieselsäuren zusätzlich mit Silankupplungsmitteln der Formeln I bis III



10 oder



15 modifiziert sind, in denen bedeuten

B: -SCN, -SH, -Cl, -NH₂ (wenn q = 1) oder -S_x (wenn q = 2),

20 R und R¹: eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, den Phenylrest, wobei alle Reste R und R¹ jeweils die gleiche oder eine verschiedene Bedeutung haben können,

R: eine C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxygruppe,

25 n: 0,1 oder 2,

Alk: einen zweiwertigen geraden oder verzweigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 6 Kohlenstoff atomen,

m: 0 oder 1,

30 Ar: einen Arylenrest mit 6 bis 12 C-Atomen, bevorzugt 6 C-Atome,

p: 0 oder 1 mit der Maßgabe, daß p und n nicht gleichzeitig 0 bedeuten,

35 x: eine Zahl von 2 bis 8,

Alkyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen,

40 Alkenyl: einen einwertigen geraden oder verzweigten ungesättigten Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 20 Kohlenstoffatomen.

7. Kautschukmischung nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Silankupplungsmittel ausgewählt ist aus Bis(3-triethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-triethoxysilylethyl)tetrasulfid, Bis(3-trimethoxysilylpropyl)tetrasulfid, Bis(2-trimethoxysilylethyl)tetrasulfid, 3-Mercaptopropyltrimethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethoxysilan, 2-Mercaptoethyltrimethoxysilan, 2-Mercaptoethyltriethoxysilan, 3-Nitropropyltrimethoxysilan, 3-Nitropropylmethoxysilan, 3-Chloropropyltrimethoxysilan, 3-Chloropropylmethoxysilan, 2-Chloroethyltrimethoxysilan, 2-Chloroethyltriethoxysilan, 3-Trimethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 2-Triethoxysilyl-N,N-dimethylthiocarbamoyltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylbenzothiazolitetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Triethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid, 3-Triethoxysilylpropylmethacrylatmonosulfid, Bis(3-diethoxymethylsilylpropyl)tetrasulfid, 3-Mercaptopropyldimethoxymethylsilan, 3-Nitropropyldimethoxymethylsilan, 3-Chloropropyldimethoxymethylsilan, Dimethoxymethylsilylpropylbenzothiazoltetrasulfid, 3-Thiocyanatopropyltriethoxysilan, 3-Thiocyanatopropyltrimethoxysilan, Trimethoxyvinylsilan, Triethoxyvinylsilan.

55 8. Kautschukmischung nach Ansprüchen 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß die mit den Silankupplungsmitteln modifizierten Kieselsäuren erhältlich sind durch Umsetzung von 0,2 bis 30 Gew.-Teilen des Silankupplungsmittels bezogen auf 100 Gew.-Teile der Kieselsäure, wobei die Reaktion zwischen Kieselsäure und Silankupplungsmittel während der Mischungsherstellung (in situ) oder außerhalb (vormodifiziert) durchgeführt werden kann.

9. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß eine Dibutylphthalat-Absorption (DBPA-Zahl) von 30 bis 180 cm³/100 g (ASTM D 2414), eine Iodzahl von 10 bis 250 g/kg (ASTM D 1510) sowie eine CTAB-Zahl von 5 bis 150 m²/g (ASTM D 3765) besitzt.

5 10. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß der Ruß einen mittleren Teilchendurchmesser von weniger als 19 nm (gemessen nach ASTM D 3849-89) und eine EM-Oberfläche von wenigstens 130 m²/g (gemessen nach ASTM D 3849-89) besitzt.

10 11. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das konjugierte Dien ausgewählt ist aus 1,3-Butadien, Isopren, 2,3-Dimethyl-1,3-butadien, Chloropren, 1,3-Pentadien, Hexadien oder Gemischen davon.

15 12. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatische Vinylverbindung ausgewählt ist aus Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, o-Methylstyrol, p-Butylstyrol, Vinyl-naphthalin oder Gemischen davon.

13. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher ausgewählt ist aus Estern, Naphthenöl, Paraffinöl oder deren Gemischen.

14. Kautschukmischung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, daß der Ester ausgewählt ist aus Dioctylphthalat, Dibutylphthalat, Diocetyl adipat oder deren Gemischen.

15. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß das flüssige Polymer flüssiges Polyisopren mit einem Molekulargewicht zwischen 10 000 und 60 000 ist.

25 16. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die flüssigen Polymere und/oder Asphaltene in einem Anteil von insgesamt 1 bis 25 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer, enthalten sind.

30 17. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß der Weichmacher in einem Anteil von 5 bis 60 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Elastomer enthalten ist.

18. Verfahren zu Herstellung der Kautschukmischung, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 definiert, durch

35 1) Mischen von wenigstens einem Copolymeren eines konjugierten Dien und einer aromatischen Vinylverbindung, feinverteilter, gefällter Kieselsäure und Ruß als Füllstoff, wenigstens einem Weichmacher, einem flüssigen Polymer und/oder Asphaltene, gegebenenfalls wenigstens einem Dien-Elastomer als weiterem Polymer sowie der üblicherweise verwendeten Zusätze mit Ausnahme des Vulkanisationssystems unter gleichzeitigem Erwärmen der Zusammensetzung auf eine Temperatur bis zu 180°C,

40 2) Zumischen des Vulkanisationssystems bei einer Temperatur unterhalb der Vulkanisationstemperatur.

19. Verfahren nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß das Mischen wenigstens einen aufeinanderfolgenden Erwärmungs- und Abkühlungszyklus umfasst.

45 20. Geformter Körper umfassend die mit Schwefel ausgehärtete Kautschukmischung, wie in einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 17 definiert.

21. Geformter Körper nach Anspruch 20, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Reifenlaufstreifen eines Reifens oder ein Förderband ist.

50 22. Reifen umfassend den Reifenlaufstreifen nach Anspruch 21.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 95 11 6026

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE									
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betreff Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CI.6)						
D,A	GB-A-2 239 870 (UNIROYAL ENGLEBERT REIFEN) ---		C08K3/36 C08K3/04 C08K5/01 C08L9/06						
A	EP-A-0 620 250 (GOODYEAR) ---	-							
D,A	EP-A-0 501 227 (MICHELIN) -----								
RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)									
C08K C08L									
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchemot</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche</td> <td style="width: 33%;">Prüfer</td> </tr> <tr> <td>DEN HAAG</td> <td>7. Februar 1996</td> <td>Van Humbeeck, F</td> </tr> </table>				Recherchemot	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	DEN HAAG	7. Februar 1996	Van Humbeeck, F
Recherchemot	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer							
DEN HAAG	7. Februar 1996	Van Humbeeck, F							
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument							